

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

SEE U.S. 4,978,394 A1

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 338 428**

**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89106600.3

(51)

Int. Cl.4: **C09C 1/00**

(22)

Anmeldetag: 13.04.89

Patentanspruch für folgenden Vertragsstaat: ES.

(30)

Priorität: 21.04.88 DE 3813335

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
25.10.89 Patentblatt 89/43

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(71)

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

(72)

Erfinder: **Ostertag, Werner, Dr.**  
**Oberer Bergelweg 2**  
**D-6718 Gruenstadt(DE)**  
Erfinder: **Mronga, Norbert, Dr.**  
**Ringstrasse 2**  
**D-6915 Dossenheim(DE)**

(54)

**Metalloxidbeschichtete Aluminiumpigmente.**

(57)

Metallisch glänzenden Reflexionspigmente aus einem Substrat aus plättchenförmigem Aluminium mit darauf aufgetragenen Beschichtungen aus Titanoxiden.

Verwendung dieser Pigmente zum Einfärben von Lacken, Kunststoffen, Druckfarben, keramischen Artikeln, Gläsern und von kosmetischen Produkten.

**EP 0 338 428 A1**

## Metalloxidbeschichtete Aluminiumpigmente

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf mit Titanoxiden belegte Aluminium-Pigmente, ihre Herstellung und Verwendung.

Diese metallisch glänzenden Reflexionspigmente zählen zu der Gruppe der Effekt-Pigmente. Effektpigmente sind plättchenförmige Pigmente, deren optischer Eindruck, wenn sie ausgerichtet appliziert werden, winkelahhängig ist. Effektpigmente finden in hochwertigen Lacken, z.B. Automobillacken, Kunststoffen, in der dekorativen Kosmetik, im Druck und in der Keramik Anwendung.

Im speziellen handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Pigmenten um metallische Interferenzreflexionspigmente, d.h. um Pigmente, die aus einem Substrat, das Spiegelreflexion zeigt, und aus einer Beschichtung, die Interferenzfarben aufweist, bestehen.

Die Gruppe derzeit bekannter metallischer Interferenzreflexionspigmente ist klein.

Zu ihr gehören die al-bekannten Kupfert und Messingpigmente, welche durch kontrollierte Oxidation ihrer Oberfläche auf ein bestimmte Anlaufarbe eingestellt sind. Der auf der Oberfläche solcher Kupfer- und Messingpigmente sich bildende interferenzfähige Belag besteht stofflich stets aus den Oxiden des jeweiligen metallischen Substrats.

In EP-A-33 457 sind metallische Interferenzreflexionspigmente beschrieben, die aus einem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -beschichteten Al-Substrat bestehen. In diesem Fall besteht der interferenzfähige Belag nicht aus dem Oxid des metallischen Substrats. Die Pigmente werden durch kontrollierte Verbrennung von Eisenpentacarbonyl in einem Wirbelbett aus erwärmten Al-Plättchen hergestellt und zeigen je nach Dicke der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Beschichtung gelbe, orange, rote bis violette Interferenzfarben.

In allen Fällen derzeit bekannter metallischer Interferenzreflexionspigmente ist der oxidische Oberflächenbelag bunt. Dies bedeutet jedoch, daß der Farbeindruck solcher Pigmente nicht allein auf Interferenz, sondern auch auf Absorption zurückzuführen ist. Stets beruht er auf einem Zusammenwirken von Absorptions- und Interferenzfarbe.

Für die Farbtonbrillanz kann dies von Vorteil, aber auch von Nachteil sein. Höchste Farbtonbrillanz wird bei solchen Pigmenten beobachtet, deren schichtdickenabhängige Interferenzfarbe nahe an der Absorptionsfarbe der oxidischen Beschichtung liegt. Beispielsweise sind rote  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -belegte Al-Pigmente (rote Interferenzfarbe + rote Absorptionsfarbe) sehr farntonbrillant. Geringe Farbtonbrillanz weisen Pigmente auf, deren Interferenzfarbe weit entfernt von der Absorptionsfarbe liegt. Beispielsweise sind  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -belegte Al-Pigmente, welche schichtdickenabhängig eine blaue Interferenz-

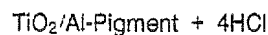
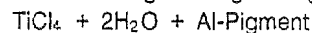
farbe haben, braungrau und stumpf. In diesem Falle führt das Zusammenwirken von blauer Interferenzfarbe und roter Absorptionsfarbe zu einer Verminderung der Farbtonbrillanz.

Da alle bisher bekannten metallischen Interferenzreflexionspigmente aufgrund der Buntheit des oxidischen Belags einen Bereich aufweisen, in dem ihre Farbtonbrillanz beeinträchtigt ist, versteht es sich von selbst, daß es für den Pigmentfachmann von Interesse war, metallische Interferenzreflexionspigmente zu entwickeln, deren Beschichtungsdicke variiert werden kann, ohne daß die Farbtonbrillanz der jeweiligen Interferenzfarbe durch die Absorptionsfarbe der Beschichtung beeinträchtigt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit die Entwicklung metallischer Interferenzreflexionspigmente, bei denen ein metallisches Substrat mit einer nicht absorbierenden interferenzfähigen Beschichtung versehen ist. Zumindest sollten die Pigmente so aufgebaut sein, daß eine evtl. auftretende Absorption der Beschichtung bzw. der Beschichtungen die Farbtonbrillanz der Interferenzfarbe nicht beeinträchtigt.

Die Lösung dieser Aufgabe gelang durch Belegung von plättchenförmigem Aluminiumpigment mit filmartigen Belägen aus Titanoxiden unterschiedlicher Schichtdicke. Diese mit Titanoxiden belegten Aluminiumpigmente können zusätzlich mit Chrom-III-oxidhydrat (nicht störend im grün-blauen Spektralbereich), oder mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (nicht störend im gelb-roten Spektralbereich) belegt sein.

Die erfindungsgemäßen Aluminiumpigmente können nach dem Chemical-Vapor-Deposition-(CVD)-Verfahren hergestellt werden. Hierbei läßt man  $\text{TiCl}_4$ -Dampf in geringer Konzentration mit  $\text{H}_2$  O-Dampf im Wirbelbett in Gegenwart erwärmter bewegter Al-Partikel reagieren. Die stark vereinfachte Bilanzgleichung ist folgende:



Hiermit gelingt es Interferenzfarben zeigende metallisch glänzende Pigmente herzustellen.

Als Al-Substrat können aus Al-Folie herausgestanzte Al-Plättchen oder nach bekannten Verdünnungs- und Mahntechniken hergestellte Al-Pigmente dienen. Der erwünschte Partikelgrößenbereich liegt zwischen 10 und 120  $\mu\text{m}$  für den mittleren Durchmesser der Plättchen. Die spezifische freie Oberfläche (BET) des Al-Einsatzpigmentes liegt zwischen 0,5 und 5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Die Oberfläche der Plättchen sollte weitgehend frei von Fetten oder anderen Belegungsmitteln sein. Es können handelsübliche Produkte eingesetzt werden.

Im einzelnen wird bei der  $\text{TiO}_2$ -Belegung von plättchenförmigem Al-Pigment so vorgegangen, daß trockenes Al-Pigment in einem beheizbaren Wirbelbettreaktor aus Metall oder Glas eingefüllt und mit inertem Wirbelgas, dem aus Sicherheitsgründen maximal 5 Vol.% Sauerstoff beigemischt sein dürfen, zum Wirbeln gebracht wird. Um den Austrag von feinen Partikeln zu vermeiden, ist der Wirbelreaktor am Kopfende zweckmäßigerweise mit einem Filter versehen.

Das Wirbelgut wird über eine Wandbeheizung oder Strahlungsheizung auf 100 bis 400 °C aufgeheizt. Als Reaktionstemperatur besonders vorteilhaft erwies sich der Temperaturbereich zwischen 180 und 250 °C. Um elektrostatischen Aufladungen vorzubeugen, leitet man in das Wirbelbett während der Aufheizphase Wasserdampf ein. Dies erfolgt zweckmäßigerweise dadurch, daß man das Wirbelgas, oder einen Teil des Wirbelgases, durch temperiertes Wasser leitet, wo es sich mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf belädt. Wasserdampf kann auch über eine seitlich am Wirbelbettreaktor angebrachten Düse in das Wirbelbett eingetragen werden. Ist die gewünschte Endtemperatur des Wirbelbettes erreicht, so wird über eine weitere, seitlich am Wirbelbett angebrachte, Düse  $\text{TiCl}_4$ -Dampf in das Wirbelbett eingeleitet. Vorteilhaft geht man dabei so vor, daß ein inertes Trägergas, z.B.  $\text{N}_2$  mit der gewünschten Menge an  $\text{TiCl}_4$  beladen wird.

Für die Ausbildung qualitativ hochwertiger, d.h. gleichförmiger filmartiger  $\text{TiO}_2$ -Beläge auf der Oberfläche der Al-Partikel ist es wichtig, daß  $\text{TiCl}_4$  nur in niedriger Konzentration ins Wirbelbett eingetragen wird. Dort kann es mit dem im Überschuß vorhandenen Wasserdampf reagieren.

Versuche haben gezeigt, daß bezogen auf die Gesamtmenge der übrigen ins Wirbelbett eingeleiteten Gase bzw. Dämpfe für  $\text{TiCl}_4$ -Dampf 5 Vol.% nicht überschritten werden dürfen.

Hierbei ist berücksichtigt, daß  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf mit stets mehr als 2 Mol/1 Mol  $\text{TiCl}_4$  vorhanden ist und an der Gesamtmenge der übrigen Gase teilhat.

Mit zunehmender Reaktionsdauer überziehen sich die Al-Plättchen mit einem in seiner Dicke anwachsenden  $\text{TiO}_2$ -Belag. Die  $\text{TiO}_2$ -beschichteten Al-Pigmente zeigen zunächst eine bläuliche, dann gelbe, goldene, rote, violette, grüne, blaue bis gelbe Farbe. Das Beschichtungsverfahren in der Gasphase (Chemical Vapor Deposition) wird zweckmäßigerweise als Chargenverfahren betrieben. Nach Erreichen des gewünschten Interferenzfarbtons wird die  $\text{TiCl}_4$ -Zufuhr abgebrochen, das Wirbelbett wird abgekühlt und ausgetragen. Das während der Reaktion sich bildende  $\text{HCl}$  verläßt dampf-

förmig abgasseitig den Reaktor, wo es problemlos entsorgt werden kann.

Die Charakterisierung des nach oben beschriebenen Verfahren hergestellten Interferenzreflexionspigmentes zeigt sehr homogene und äußerst gleichmäßige  $\text{TiO}_2$ -Beläge auf den Al-Substraten. Die Oberfläche der Beschichtung ist glatt. Die Beschichtung selbst besteht aus dichtem polykristallinem  $\text{TiO}_2$ . Eine kristallographische Vorzugsorientierung ist nicht erkennbar. Die Pigmente weisen einen sehr hohen metallischen Glanz auf. Ihre Farbe ist schichtdickenabhängig.

Der Farbeindruck der beschriebenen Interferenzpigmente läßt sich durch verschiedene zusätzliche Maßnahmen intensivieren. Bekanntlich kann der Farbeindruck von Interferenzfarben verstärkt werden, wenn es gelingt, den Weißsockel des Lichtes abzusenken bzw. zu vermindern. Dies gelingt durch teilweise Reduktion der  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung, wobei neben unverändertem  $\text{TiO}_2$  sich Titanoxide mit einer Oxidationszahl des Titans <4, z.B. dunkles  $\text{TiO}$  oder gegebenenfalls  $\text{TiN}$ , bilden. Die partielle Reduktion des  $\text{TiO}_2$ -Belages der  $\text{TiO}_2$ -beschichteten Al-Pigmente kann mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , Kohlenwasserstoffen, oder insbesondere Ammoniak, bei Temperaturen von 400 bis 900 °C vorgenommen werden.

Besonders effektiv ist die Reduktion mit Ammoniak bei Temperaturen von 400 bis 660 °C. Die Strömungsgeschwindigkeit des Reduktionsgases sollte dabei 0,5 cm/sec nicht unterschreiten. Außerdem muß das Reduktionsgas trocken sein. Die Reduktion wird zweckmäßigerweise so vorgenommen, daß das zu behandelnde Pigment in einer bewegten Schicht mit dem reduzierenden Gas in Berührung gebracht wird, z.B. in einem Drehrohr oder einer Drehtrommel mit Stolperstufen oder in einem Wirbelschichtreaktor. Die Reduktionszeit beträgt 30 bis 360 Min. Mit zunehmender Reduktionszeit wird das behandelte Einsatzprodukt zunehmend dunkler, was auf einen steigenden Anteil an  $\text{TiO}$  oder  $\text{TiN}$  oder Titanoxinitriden zurückzuführen ist.

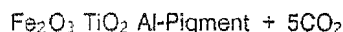
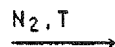
Tatsächlich gelingt es, durch das Dunklerstellen der eingesetzten Interferenzreflexionspigmente die jeweilige Interferenzfarbe des Einsatzproduktes verstärkt in Erscheinung treten zu lassen. Beispielsweise erscheint ein  $\text{TiO}_2$ -beschichtetes Al-Pigment mit einer schwach blauen Interferenzfarbe nach der reduzierenden Behandlung mit  $\text{NH}_3$  bei 600 °C über 1 Stunde intensiv blau.

Die Farbe der mit Titanoxiden beschichteten Aluminiumpigmente läßt sich in einigen Spektralbereichen außerdem durch weitere anorganische Beschichtungen intensivieren. So ist es möglich, rote Pigmente durch eine anteilige (in Bezug auf die Schichtdicke) Eisenrot- $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ -Belegung farbtintensiver zu machen. Es wurde auch gefunden, daß

grüne Pigmente durch eine anteilige Chromoxid- oder  $\text{CrOOH}$ -Beschichtung intensiver grün hergestellt werden können. Solche stofflich zusätzlichen anorganischen Beschichtungen haben den weiteren Vorteil, daß die wegen seiner Photoaktivität im Außenbereich nur bedingt verwendbare  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung stabilisiert wird. Insofern sind auch zusätzliche Beschichtungen des  $\text{TiO}_2/\text{Al}$ -Pigmentes mit weiteren nichtfarbigen Oxiden wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$  vorteilhaft.

Zusätzliche Beschichtungen können nach bekannten Methoden im wäßrigen Medium durch Hydrolyse der entsprechenden Salzlösungen mit anschließendem Waschen und Trocknen der Pigmente aufgebracht werden. Eleganter werden weitere Beschichtungen aus der Gasphase aufgebracht, da sie im direkten Anschluß an die  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung z.B. in einem Wirbelbett erfolgen können. Mit den leicht verdampfbaren Chloriden des Siliciums und Aluminiums erfolgt die  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder eine wechselweise  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Belegung in direkter Analogie zur  $\text{TiO}_2$ -Belegung.

Auch eine zusätzliche Eisenoxidbelegung läßt sich vorteilhaft über CVD-Methoden durchführen. Hierbei wird im gleichen Wirbelbett-Reaktor, ohne abzukühlen, anstelle des  $\text{TiCl}_4$ -Dampfes Eisenpentacarbonyldampf in den Reaktor eingedüst. Die Konzentration des Eisenpentacarbonyls darf dabei, gerechnet auf das Gesamtvolumen der übrigen in das Wirbelbett geleiteten Gase 5 Vol.% nicht überschreiten.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Dampf reagiert im Wirbelbett mit dem über das Wirbelgas eingeleiteten Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb von  $150^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei Temperaturen von 180 bis  $250^\circ\text{C}$ , entsprechend der folgenden Bilanzgleichung:

$$2\text{Fe}(\text{CO})_5 + \frac{3}{2}\text{O}_2 + \text{TiO}_2/\text{Al-Pigment}$$


Über die Dauer der Reaktionszeit läßt sich die Dicke der zusätzlichen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Belegung steuern. Auch alternierendes Beschichten mit  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist möglich.

Grundsätzlich ist zu sagen, daß bei zusätzlichen Beschichtungen mit den genannten Metalloxiden die Gesamtdicke der vorgesehenen Beschichtung nicht geändert werden soll, wenn nicht eine Änderung der Interferenzfarbe in Kauf genommen werden soll.

Röntgenographisch läßt sich in der Beschichtung alternierend belegter Pigment  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als separate Phase nachweisen. Bewitterungsversuche zeigten, daß die mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -beschichteten Titanoxid-Aluminiumpigmente hervorragende Wetterechtheit aufweisen, so daß ihre Verwendbarkeit

im Außenbereich z.B. für die Herstellung von Automobillackierungen gewährleistet ist.

Die erfindungsgemäßen Reflexionspigmente können neben der Einfärbung von Lacken aber auch zum Einfärben von Kunststoffen, Druckfarben, keramischen Artikeln, Gläsern und von kosmetischen Produkten verwendet werden.

Die folgenden Versuche erläutern beispielhaft die Erfindung:

In den nachfolgend aufgeführten Beispielen 1 bis 4 wurde folgende Apparatur benutzt:

Mit Infrarot-Strahlern beheizbarer Wirbelbettreaktor aus Glas mit konischem Wirbelgaseintritt an der Unterseite und mit durch Stickstoffpulse abreinigbaren Filterstrümpfen an der Oberseite, Durchmesser 60 mm, Höhe 1000 mm, zwei seitlich auf ein Drittel Höhe angebrachte Düsen.

Alle angegebenen Gasmengen sind bei  $20^\circ\text{C}$  und bei 1,013 bar gemessen.

#### Beispiel 1

In den Wirbelbettreaktor werden 300 g eines handelsüblichen Aluminiumpigmentes mit einer BET-Oberfläche von  $1,5\text{ m}^2/\text{g}$  und einem mittleren Teilchendurchmesser von  $60\text{ }\mu\text{m}$  (90 % der Teilchen liegen zwischen  $35$  und  $90\text{ }\mu\text{m}$ ) eingefüllt. Durch Einblasen von 600 l/h Stickstoff und 100 l/h Luft an der unteren Öffnung des Konus wird das Pigment fluidisiert. Der Luftstrom wird durch auf  $50^\circ\text{C}$  geheiztes Wasser geleitet. Mit Hilfe der IR-Strahler wird die Wirbelbettinnentemperatur auf Werte zwischen  $192$  und  $228^\circ\text{C}$  gebracht. Nach Erreichen dieser Temperatur wird ein Stickstoffstrom von 300 l/h, der durch Einleiten in einen mit  $\text{TiCl}_4$  gefüllten, auf  $50^\circ\text{C}$  temperierten Sättigerkolben mit Titanetrachlorid-Dampf beladen ist, durch eine Düse in den Ofen geblasen. Das Titanetrachlorid reagiert mit dem mit dem Luftstrom eingebrachten Wasserdampf zu Titandioxid und Chlorwasserstoff. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen scheidet sich das gebildete Titandioxid spontan als Film auf den Aluminiumplättchen ab. Insgesamt werden über einen Zeitraum von 12 Stunden 400 ml  $\text{TiCl}_4$  in das Wirbelbett eingetragen, wobei nach 50, 100, 150, 170, 190, 210, 230, 250, 270, 290, 310 und 350 ml  $\text{TiCl}_4$  jeweils eine kleine Pigmentprobe entnommen wird. Ausbeute: 460 g  $\text{TiO}_2$ -beschichtetes Aluminiumpigment mit 28,0 Gew.% Titan.

Zur Beurteilung der Koloristik der erfindungsgemäß hergestellten Pigmente werden je 0,4 g der Pigmentproben in 3,6 g eines Polyester-Mischlackes mit 21 Gew.% Feststoffanteil eingerührt und 2 Minuten lang im Red Devil dispergiert. Mit einem Spiralarakel ( $80\text{ }\mu\text{m}$  Naßfilmdicke) werden auf einem schwarzweißen Karton Rakelabzüge der pigment-

tierten Lacke angefertigt. Die Messung der CIELAB-Farbwerte erfolgt mit einem DATACOLOR Spektralphotometer MCS 111 mit Metallic-Meßkopf GK 111 bei einer Winkel-Differenz von  $20^\circ$  zum Glanzwinkel. Die Angaben der Farbwerte ( $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$ ) beziehen sich auf die Normlichtart D 65. Dabei entspricht  $L^*$  der Helligkeit,  $a^*$  dem Rot- bzw. Grünanteil und  $b^*$  dem Blau- bzw. Gelbanteil. Alle Lackierungen zeigen den von Aluminiumpigmenten bekannten hohen metallischen Glanz. Zusätzlich weisen sie in Abhängigkeit von der auf das Aluminiumpigment aufgetragenen Titandioxidmenge pastellartige Interferenzfarben in der Reihenfolge blau, gold, rot, violett und grün auf. Ab einem Titangehalt von 20 Gew.% werden Interferenzfarben höherer Ordnung erhalten.

#### Beispiel 2

In den Wirbelbettreaktor werden 200 g eines handelsüblichen Aluminiumpigmentes mit einer BET-Oberfläche von  $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem mittleren Teilchendurchmesser von  $60 \mu\text{m}$  (90 % der Teilchen liegen zwischen  $35$  und  $90 \mu\text{m}$ ) eingefüllt. Durch Einblasen von 400 l/h Stickstoff, der durch Einleiten in  $50^\circ\text{C}$  warmes Wasser mit Wasserdampf angereichert ist, an der unteren Öffnung des Konus wird das Pigment fluidisiert. Mit Hilfe der IR-Strahler wird die Wirbelbettinnentemperatur auf Werte zwischen  $210$  und  $220^\circ\text{C}$  gebracht. Nach Erreichen dieser Temperatur wird ein Stickstoffstrom von 150 l/h, der durch Einleiten in einen mit  $\text{TiCl}_4$  gefüllten, auf  $50^\circ\text{C}$  temperierten Sättigerkolben mit Titan-tetrachlorid-Dampf beladen wird, durch eine Düse in den Ofen geblasen. Das Titan-tetrachlorid reagiert mit dem mit dem Stickstoffstrom eingebrachten Wasserdampf zu Titandioxid und Chlorwasserstoff. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen scheidet sich das gebildete Titandioxid spontan als Film auf den Aluminiumplättchen ab. Insgesamt werden über einen Zeitraum von 2,5 Stunden 20 ml  $\text{TiCl}_4$  in das Wirbelbett eingetragen. Ein Rakelabzug einer Pigmentprobe - nach Beispiel 1 angefertigt - zeigt hohen metallischen Glanz mit blauem Schimmer.

#### Beispiel 3

In den Wirbelbettreaktor wird eine Mischung aus 150 g handelsüblichem Aluminiumpigment mit einer BET-Oberfläche von  $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem mittleren Teilchendurchmesser von  $60 \mu\text{m}$  (90 % der Teilchen liegen zwischen  $35$  und  $90 \mu\text{m}$ ) und 150 g handelsüblichem Aluminiumpigment mit einer BET-Oberfläche von  $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem mittleren Teilchendurchmesser von  $20 \mu\text{m}$  (90 % der Teilchen

liegen zwischen  $6$  und  $35 \mu\text{m}$ ) eingefüllt. Durch Einblasen von 150 l/h Stickstoff und 180 l/h Luft an der unteren Öffnung des Konus wird das Pigment fluidisiert und homogenisiert. Der Luftstrom wird durch auf  $50^\circ\text{C}$  geheiztes Wasser geleitet. Mit Hilfe der IR-Strahler wird die Wirbelbettinnentemperatur auf Werte zwischen  $195$  und  $200^\circ\text{C}$  gebracht. Nach Erreichen dieser Temperatur wird mit Hilfe eines Stickstoffstromes von 200 l/h, der vorher durch auf  $50^\circ\text{C}$  geheiztes Wasser geleitet wird, Wasserdampf in den Reaktor eingeführt und der Wirbelgasstrom durch Einleiten in einen mit  $\text{TiCl}_4$  gefüllten, auf  $50^\circ\text{C}$  temperierten Sättigerkolben mit Titan-tetrachlorid-Dampf beladen. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen scheidet sich das gebildete Titandioxid spontan als Film auf den Aluminiumplättchen ab. Insgesamt werden über einen Zeitraum von 12 Stunden 270 ml  $\text{TiCl}_4$  in das Wirbelbett eingetragen. Das Pigment zeigt metallischen Glanz mit rötlichem Schimmer. Ein Rakelabzug dieses Produktes zeigt die CIELAB-Farbwerte  $L^* = 107,1$ ;  $a^* = 2,2$ ;  $b^* = 7,6$ .

Im Anschluß an die  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung wird ein Stickstoffstrom von 200 l/h, der durch Einleiten in einen mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gefüllten, auf  $50^\circ\text{C}$  temperierten Sättigerkolben mit Eisenpentacarbonyl-Dampf beladen wird, durch eine Düse in den Ofen geblasen. Das Eisencarbonyl reagiert mit dem dort vorhandenen Sauerstoff zu Eisenoxid (HZämatit) und Kohlendioxid. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen scheidet sich das gebildete  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  spontan als Film auf den  $\text{TiO}_2$ -beschichteten Aluminiumplättchen ab. Insgesamt werden über einen Zeitraum von 0,5 Stunden 10 ml  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in das Wirbelbett eingetragen. Ein Rakelabzug einer Pigmentprobe zeigt hohen metallischen Glanz mit intensiv rotem Schimmer mit den CIELAB-Farbwerten  $L^* = 102,8$ ;  $a^* = 5,8$ ;  $b^* = 8,9$ .

#### Beispiel 4

In den Wirbelbettreaktor wird eine Mischung aus 150 g handelsüblichem Aluminiumpigment mit einer BET-Oberfläche von  $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem mittleren Teilchendurchmesser von  $60 \mu\text{m}$  (90 % der Teilchen liegen zwischen  $35$  und  $90 \mu\text{m}$ ) und 150 g handelsüblichem Aluminiumpigment mit einer BET-Oberfläche von  $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem mittleren Teilchendurchmesser von  $20 \mu\text{m}$  (90 % der Teilchen liegen zwischen  $6$  und  $35 \mu\text{m}$ ) eingefüllt. Durch Einblasen von 150 l/h Stickstoff und 180 l/h Luft an der unteren Öffnung des Konus wird das Pigment fluidisiert und homogenisiert. Der Luftstrom wird durch auf  $50^\circ\text{C}$  geheiztes Wasser geleitet. Mit Hilfe der IR-Strahler wird die Wirbelbettinnentemperatur auf Werte zwischen  $195$  und  $200^\circ\text{C}$  gebracht. Nach Erreichen dieser Temperatur wird mit

Hilfe eines Stickstoffstromes von 200 l/h, der vorher durch auf 50 °C geheiztes Wasser geleitet wird, Wasserdampf in den Reaktor eingeführt und der Wirbelgasstrom durch Einleiten in einen mit  $\text{TiCl}_4$  gefüllten, auf 50 °C temperierten Sättigerkolben mit Titanetrachlorid-Dampf beladen. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen scheidet sich das gebildete Titandioxid spontan als Film auf den Aluminiumplättchen ab. Insgesamt werden über einen Zeitraum von 7 Stunden 130 ml  $\text{TiCl}_4$  in das Wirbelbett eingetragen. Das Pigment weist eine dunkelblaue Farbe auf. Ein Rakelabzug einer Pigmentprobe - nach Beispiel 1 angefertigt - zeigt hohen metallischen Glanz mit intensiv blauem Schimmer.

#### Beispiel 5

25 g des nach Beispiel 4 hergestellten blauen Interferenzpigmentes werden in einen beheizbaren 250 ml Quarzdrehkolben mit eingebauten, 0,5 cm breiten Stolperleisten eingetragen und unter Stickstoffatmosphäre unter Drehen des Kolbens auf 600 °C aufgeheizt. Dann wird getrocknetes  $\text{NH}_3$ -Gas mit einem Durchsatz von 30 l/h 60 Min. lang über das  $\text{TiO}_2$ -beschichtete Al-Pigment geleitet. Danach wird unter einem Stickstoffstrom 3 Stunden lang abgekühlt.

Das Produkt ist intensiv blau mit einem leichten Rotstich. Mikroskopische Aufnahmen zeigen, daß das Pigment seine Plättchenform beibehalten hat. Röntgenaufnahmen lassen  $\text{TiN}$  bzw.  $\text{TiO}$  (nicht unterscheidbar) erkennen. Die Analyse ergibt einen Gehalt von 1 Gew.%  $\text{N}^{3-}$ .

#### Ansprüche

1. Metallisch glänzende Reflexionspigmente aus einem Substrat aus plättchenförmigem Aluminium und einer Beschichtung aus Titanoxiden.
2. Reflexionspigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus Titandioxid besteht.
3. Reflexionspigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungen Oxide des Titans mit einer Oxidationszahl des Titans  $<4$  enthalten.
4. Reflexionspigmente nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Titanitrid und/oder Titanoxinitrid enthalten.
5. Reflexionspigmente nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Beschichtungen aus anderen Metalloxiden aufweisen.
6. Reflexionspigmente nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die anderen Metalloxide Eisenoxid sind.

7. Verfahren zur Herstellung der Reflexionspigmente nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man  $\text{TiCl}_4$ -Dampf in eine mit einem inerten Trägergas aufrechterhaltene Wirbelschicht aus plättchenförmigem Aluminium, bei Temperaturen oberhalb von 100 °C, zusammen mit Wasserdampf einleitet, mit der Maßgabe, daß das Volumen der  $\text{TiCl}_4$ -Dämpfe, bezogen auf das Volumen der anderen in die Wirbelschicht eingeleiteten Gase und Dämpfe 5 Vol.% nicht überschreitet.

8. Verfahren zur Herstellung von Reflexionspigmenten nach Ansprüchen 1, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Reflexionspigmente gemäß Anspruch 2, einer Behandlung mit reduzierenden Gasen, insbesondere mit Ammoniak, bei Temperaturen von 400 bis 900 °C unterwirft.

9. Verfahren zur Herstellung von Reflexionspigmenten nach Ansprüchen 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man dampfförmiges Eisenpentacarbonyl in eine mit einem inerten Trägergas aufrechterhaltene Wirbelschicht aus mit Titanoxiden belegten Reflexionspigmenten einleitet und bei Temperaturen oberhalb von 150 °C oxidiert, mit der Maßgabe, daß die Menge des in die Wirbelschicht eingeführten Eisenpentacarbonyls, bezogen auf die insgesamt in die Wirbelschicht eingeführten Gase, 5 Vol.% nicht überschreitet.

10. Verwendung der Reflexionspigmente gemäß Ansprüchen 1 bis 6 zum Einfärben von Lacken, Kunststoffen, Druckfarben, keramischen Artikeln, Gläsern und von kosmetischen Produkten.

Patentansprüche für den folgenden Vertragsstaat:  
ES

1. Verfahren zur Herstellung von Reflexionspigmenten aus einem Substrat aus plättchenförmigem Aluminium und einer Beschichtung aus Titanoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß man  $\text{TiCl}_4$ -Dampf in eine mit einem inerten Trägergas aufrechterhaltene Wirbelschicht aus plättchenförmigem Aluminium, bei Temperaturen oberhalb von 100 °C, zusammen mit Wasserdampf einleitet, mit der Maßgabe, daß das Volumen der  $\text{TiCl}_4$ -Dämpfe, bezogen auf das Volumen der anderen in die Wirbelschicht eingeleiteten Gase und Dämpfe 5 Vol.% nicht überschreitet.

2. Verfahren zur Herstellung von Reflexionspigmenten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reflexionspigmente anschließend einer Behandlung mit reduzierenden Gasen, insbesondere mit Ammoniak, bei Temperaturen von 400 bis 900 °C unterwirft.

3. Verfahren zur Herstellung von Reflexionspigmenten nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dampfförmiges Eisenpentacarbonyl in eine mit einem inerten Trägergas aufrechterhaltene Wirbelschicht aus mit Titanoxiden belegten Reflexionspigmenten einleitet und bei Temperaturen oberhalb von 150 °C oxidiert, mit der Maßgabe, daß die Menge des in die Wirbelschicht eingeführten Eisenpentacarbonyls, bezogen auf die insgesamt in die Wirbelschicht eingeführten Gase, 5 Vol.% nicht überschreitet.

terhaltene Wirbelschicht aus mit Titanoxiden belegten Reflexionspigmenten einleitet und bei Temperaturen oberhalb von 150° C oxidiert, mit der Maßgabe, daß die Menge des in die Wirbelschicht eingeführten Eisenpentacarbonyls, bezogen auf die insgesamt in die Wirbelschicht eingeführten Gase, 5 Vol.% nicht überschreitet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

7



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 6600

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)		
A	EP-A-0 106 235 (BASF) ----		C 09 C 1/00		
A,D	EP-A-0 033 457 (BASF) ----				
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 22, 26. November 1984, Seite 92, Zusammenfassung Nr. 193781r, Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 126 468 (SHISEIDO CO., LTD) 21-07-1984 -----				
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)		
			C 09 C		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-07-1989	Prüfer VAN BELLINGEN I.C.A.		
<table border="0"><tr><td><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</td><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				